

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-249749**

(43)Date of publication of application : **06.09.2002**

(51)Int.Cl.

C09J179/08
C08G 73/10
C08G 77/442
C09J 7/02
C09J109/00
C09J109/02
C09J183/08
G09F 3/10

(21)Application number : **2001-048080**

(71)Applicant : **NITTO DENKO CORP**

(22)Date of filing : **23.02.2001**

(72)Inventor : **SATSUMA MICHIO**

(54) HYDROGENATED POLYIMIDE ADHESIVE AND ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly heat-resistant hydrogenated polyimide adhesive exhibiting high adhesion to polyimide resin, and to provide an adhesive sheet using the above adhesive.

SOLUTION: This hydrogenated polyimide adhesive comprises a hydrogenated polyimide having a weight-average molecular weight of $\geq 1.0 \times 10^4$ and a glass transition temperature of 0–200° C and obtained by partially or completely hydrogenating the elastomer segments of a polyimide composed of an acid anhydride component based on an elastomer segment-containing polymer having acid anhydride group and a diamine component based on a 2nd elastomer segment-containing polymer having amino groups on both ends of the molecule.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group is used as an acid anhydride component, An elastomer segment of polyimide which becomes both ends of a molecule considering elastomer segment content polymer which has an amino group as a diamine component selectively, Or a hydrogenation polyimide adhesive which is the hydrogenation polyimide which carried out hydrogenation thoroughly, and is characterized by having the weight average molecular weight more than 1.0×10^4 , and consisting of hydrogenation polyimide which has the glass transition temperature of the range of 0-200 **.

[Claim 2] The hydrogenation polyimide adhesive according to claim 1 which is the polybutadiene in which elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group has an acid anhydride group in a molecule.

[Claim 3] The hydrogenation polyimide adhesive according to claim 1 whose elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group is mallein-ized 1,2-polybutadiene.

[Claim 4] The hydrogenation polyimide adhesive according to claim 1 whose elastomer segment content polymer which has an amino group in both ends of a molecule is Butadiene Acrylonitrile which has an amino group in both ends of a molecule.

[Claim 5] The hydrogenation polyimide adhesive according to claim 1 whose elastomer segment content polymer which has an amino group in both ends of a molecule is a polysiloxane which has an amino group in both ends of a molecule.

[Claim 6] An adhesion sheet which has the hydrogenation polyimide adhesive according to any one of claims 1 to 5 on a substrate sheet.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has the adhesive property outstanding to polyimide resin especially in detail about the adhesives and the adhesion sheet which consist of hydrogenation polyimide, and it relates to the hydrogenation polyimide adhesive which is excellent in heat resistance, and the adhesion sheet which uses it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, what becomes a main chain from the polyimide which has an aromatic ring as a polyimide adhesive is known. However, since such adhesives that consist of thermoplastic polyimide need to face applying to adherend, and to heat and dissolve polyimide in not less than 200 °C high temperature, not only workability and productivity are low, but there is a possibility of bringing about degradation of adherend. Since to heat by high temperature over a long time is similarly needed in order to make it harden after applying to adherend, such adhesives that consist of thermosetting polyimide have the same problem as the above.

[0003] Since polyimide has an aromatic ring in a molecule as the conventional polyimide adhesive was mentioned above, It also has the problem that an elastic modulus is also high at stiffness, the selectivity to adherend is high since it is inferior to exfoliation adhesive strength or shock adhesive strength and polyimide has high cohesive force, and an adhesive property is low.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in order to solve the problem in the conventional polyimide adhesive mentioned above, and it is to provide the purpose has the adhesive property which was alike, and received and was excellent, and it is providing the hydrogenation polyimide adhesive which is excellent in heat resistance, and the adhesion sheet which uses it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group is used as an acid anhydride component, An elastomer segment of polyimide which becomes both ends of a molecule considering elastomer segment content polymer which has an amino group as a diamine component selectively, Or it is the hydrogenation polyimide which carried out hydrogenation thoroughly, and it has the weight average molecular weight more than 1.0×10^4 , and a hydrogenation polyimide adhesive consisting of hydrogenation polyimide which has the glass transition temperature of the range of 0–200 °C is provided.

[0006] According to this invention, an adhesion sheet which has the hydrogenation polyimide adhesive which was mentioned above on a proper substrate sheet is provided.

[0007]

[Embodiment of the Invention] The hydrogenation polyimide adhesive by this invention uses as an acid anhydride component the elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group, The elastomer segment of the polyimide which becomes both ends of a molecule considering the elastomer segment content polymer which has an amino group as a diamine component selectively, Or it is the hydrogenation polyimide which carried out hydrogenation thoroughly, and it has the weight average molecular weight more than 1.0×10^4 , and consists of hydrogenation polyimide which has the glass transition temperature of the range of 0–200 °C.

[0008] According to this invention, the hydrogenation polyimide used for a hydrogenation polyimide adhesive manufactures the polyimide which consists of the above-mentioned acid anhydride component and a diamine component, and carries out hydrogenation of both elastomer segments of this polyimide selectively or thoroughly.

[0009] The acid anhydride component in the above-mentioned polyimide is an elastomer segment content polymer component which has an acid anhydride group, and its maleic anhydride group is

preferred as the above-mentioned acid anhydride group. As an example of an elastomer segment content polymer component of having such an acid anhydride group, For example, the polybutadiene which has an acid anhydride group can be mentioned into a molecule, and the mallein-ized 1,2-polybutadiene which can be especially obtained as BN-1015 by Nippon Soda Co., Ltd. can be mentioned as a desirable example.

[0010]On the other hand, the diamine component in the above-mentioned polyimide, To the both ends of a molecule, are an amino group elastomer segment content polymer which it has, and as the example, For example, Butadiene Acrylonitrile which has an amino group can be mentioned to the both ends of the molecule which can be obtained as hiker ATBN1300by Ube Industries, Ltd. X42. The amino modified silicone oil which becomes both ends of a molecule from the polysiloxane which has an amino group (for example, propylamino group), for example as another example of an elastomer segment content polymer component of having an amino group in the both ends of a molecule can be mentioned. Such amino modified silicone oil can be obtained as product [made from Shin-etsu Silicone] X-22-161AS, for example.

[0011]In order to obtain polyimide using an acid anhydride component and a diamine component which were mentioned above, It can obtain among an organic solvent by making it react, stirring a diamine component and an acid anhydride component under heating so that the number of mols of the amino group which the above-mentioned diamine component has, and the number of mols of the acid anhydride group which the above-mentioned acid anhydride component has may become almost equal.

[0012]As the above-mentioned owner solvent intermediation, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N,N-diethylacetamide, dimethyl sulfoxide, hexamethylphosphoramide, N-methylcaprolactam, and cresol can be mentioned.

[0013]The range of reaction temperature is 150-350 **, preferably, the range of it is 150-250 **, and it can usually be obtained as a solution in the organic solvent using the generated polyimide by making it react at such a temperature for several hours.

[0014]Subsequently, a hydrogenation catalyst is added to the solution of the polyimide produced by doing in this way, The hydrogenation polyimide used in the adhesives by this invention can be obtained by carrying out hydrogenation of the elastomer segment which has an acid anhydride group in a polyimide molecule, and the elastomer segment which has an amino group in the both ends of a molecule selectively or thoroughly using hydrogen.

[0015]Thus, as a hydrogenation catalyst for carrying out hydrogenation of the double bond in the elastomer segment which a polyimide molecule has selectively or thoroughly, and obtaining hydrogenation polyimide, If it is the hydrogenation catalyst known conventionally, it is not limited in particular, but a platinum catalyst and a ruthenium catalyst are used preferably, for example.

[0016]According to this invention, as mentioned above, partial hydrogenation may be sufficient as the hydrogenation of polyimide, and perfect hydrogenation may be sufficient as it, for example, it is suitably chosen in consideration of required heat resistance etc. Therefore, according to the grade of required hydrogenation, etc., the hydrogenation reaction of polyimide may be performed by ordinary temperature ordinary pressure, and may be performed under application-of-pressure heating.

[0017]After the end of a hydrogenation reaction, to the obtained hydrogenation polyimide solution Thus, a poor solvent. (For example, heptane) etc. in addition, by repeating again operation of making it precipitating by heptane, several times if needed, after settling polyimide and making a good solvent (for example, ethyl acetate) remelt this, The hydrogenation polyimide used in the adhesives by this invention can be obtained as powder.

[0018]Thus, the hydrogenation polyimide obtained has the weight average molecular weight more than 1.0×10^4 , and the adhesives which have the glass transition temperature of the range of 0-200 **, and consist of such hydrogenation polyimide in this way can be conveniently used as thermosensitive adhesives which have heat resistance. Since the adhesives obtained are inferior to heat resistance etc. when the weight average molecular weight of hydrogenation polyimide is smaller than 1.0×10^4 , it is not desirable. Although the maximum in particular of the weight average molecular weight of hydrogenation polyimide is not limited, it is usually a 5.0×10^5 grade.

[0019]According to this invention, to the hydrogenation polyimide produced by doing in this way if needed. Reactant groups and cross linking agents, such as polyisocyanate, an epoxy resin, and a polymerization nature unsaturated monomer, may be blended, and a tackifier like phenol resin or rosin, paints like a white titanium pigment or carbon, silica, an impalpable powder bulking agent like calcium carbonate, etc. may be blended.

[0020]According to this invention, it can be made to be able to dissolve in a proper organic solvent, and the hydrogenation polyimide which could use as adhesives the hydrogenation polyimide produced by doing in this way with powder, and was obtained can also be used as solvent type adhesive. Although the organic solvent in particular for considering it as solvent type adhesive is not limited, the comparatively low-boiling-point organic solvent whose boiling point is 150 ** or less like ethyl acetate, a tetrahydrofuran, and toluene is used preferably, for example. It is because subsequent spreading, desiccation, etc. are easy if these solvents are used.

[0021]According to this invention, the above-mentioned hydrogenation polyimide can be applied on a proper substrate sheet with powder, application-of-pressure heating can be carried out, an adhesion sheet can be obtained, and the above-mentioned hydrogenation polyimide solution can be applied to a proper substrate, and an adhesion sheet can be obtained by making it dry. As the above-mentioned substrate sheet, synthetic resin films, such as polyimide, polyamide, and polyester, a nonwoven fabric, a rayon paper and stainless steel, a copper metallic foil, etc. are used, for example.

[0022]Thus, if it applies and dries to the proper substrate which can use the adhesion sheet obtained as adhesive tape or a label, and has detachability, it can be considered as a double-sided adhesion sheet, and such a double-sided adhesion sheet can be used conveniently for adhesion fixing, for example.

[0023]When pasting up adherend with the hydrogenation polyimide adhesive by this invention, are based on the glass transition temperature of the hydrogenation polyimide to be used, the heat resistance of adherend, etc., but. It is desirable, after applying a hydrogenation polyimide adhesive to adherend, for example, in order that carrying out application-of-pressure heating at the temperature of the range of 100-200 ** may usually raise an adhesive property preferably by 50-300 ** using hot press, electric induction heating apparatus, etc.

[0024]

[Example]Although a reference example is given to below and this invention is explained to it with an example, this invention is not limited at all by these examples.

[0025]Reference example 1 thermometer, Dean Stark, and a tap funnel in the attached flask 15.44 g (10 millimol) of mallein-ized 1,2-polybutadiene (BN-1015 by Nippon Soda Co., Ltd., acid value 145 mgKOH/g), 20g of xylene and 254 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) were taught, and were stirred and dissolved. The both ends of a molecule trickle into this the NMP solution of 9.0 g (10 millimol) of Butadiene Acrylonitrile (Ube Industries, Ltd. make ATBN1300X42, amine equivalent 900) which is an amino group, Having heated at 200 ** among the oil bath for 3 hours, and removing the generated water, after fully mixing, the above-mentioned acid anhydride component and the diamine component were made to react, and the polyimide solution was obtained. After adding heptane to this solution and reprecipitating polyimide, it remelted to ethyl acetate, the operation reprecipitated by heptane was repeated 3 times again, and the ethyl acetate solution S1 of polyimide was obtained.

[0026]The platinum catalyst was added to the polyimide solution S1 obtained by the example 1 reference example 1, partial hydrogenation of the above-mentioned polyimide was carried out for the bottom of 1 atmosphere of existence of hydrogen gas, and seven days, and the hydrogenation polyimide solution A1 was obtained. After adding heptane to this hydrogenation polyimide solution and reprecipitating hydrogenation polyimide, it remelted to ethyl acetate, the operation reprecipitated by heptane was repeated 3 times again, hydrogenation polyimide was obtained, and measurement of glass transition temperature and weight average molecular weight was presented with this.

[0027]The polyimide solution S1 obtained by the example 2 reference example 1 was diluted with cyclohexanone twice, the ruthenium catalyst was added to this, hydrogenation of the above-

mentioned polyimide was carried out nearly thoroughly under the with the temperature of 100 **, and a hydrogen pressure of 40 atmospheres condition for 6 hours, and the hydrogenation polyimide solution A2 was obtained. After adding methanol to this hydrogenation polyimide solution and reprecipitating polymer, it remelted in toluene, the operation reprecipitated with methanol was repeated 3 times again, hydrogenation polyimide was obtained, and measurement of glass transition temperature and weight average molecular weight was presented with this.

[0028]In the comparative example 1 reference example 1, the polyimide solution was obtained like the reference example 1 except the both ends of the molecule having used Butadiene Acrylonitrile 4.5g (5 millimol) which is an amino group. After adding heptane to this solution and reprecipitating polymer, it remelted to ethyl acetate, the operation reprecipitated by heptane was repeated 3 times again, and the ethyl acetate solution S2 of polyimide was obtained.

[0029]The platinum catalyst was added to this polyimide solution S2, partial hydrogenation of the above-mentioned polyimide was carried out for the bottom of 1 atmosphere of existence of hydrogen gas, and seven days, and the hydrogenation polyimide solution B1 was obtained. After adding heptane to this hydrogenation polyimide solution and reprecipitating hydrogenation polyimide, it remelted to ethyl acetate, the operation reprecipitated by heptane was repeated 3 times again, hydrogenation polyimide was obtained, and measurement of glass transition temperature and weight average molecular weight was presented with this.

[0030]About the hydrogenation polyimide obtained in the above-mentioned example and the comparative example, glass transition temperature and weight average molecular weight were measured as follows, and the adhesive property was evaluated about the hydrogenation polyimide solution, i.e., adhesives, obtained in the above-mentioned example and the comparative example.

[0031]The cylindrical sample of cross-section area [of 0.5 mm] ² is prepared from measurement profitable **** polyimide of glass transition temperature, When this was fixed between 2-cm zippers, the dynamic viscoelasticity was measured on the frequency of 10 Hz using DMS210 made from SEIKO Instrument and temperature up was carried out from low temperature, elastic-modulus E' made temperature which falls below to 10⁸Pa glass transition temperature.

[0032]It measured in Toso gel permeation chromatograph SC-8020, using dimethylformamide as a weight-average-molecular-weight solvent.

[0033]It dried and the adhesion sheet was created, after applying adhesives so that dry thickness may be set to 20 micrometers on the polyimide film of adhesive evaluation thickness of 25 micrometers. This adhesion sheet was pasted together to the polyimide film of another 25-micrometer thickness, and it let pass and pasted together to a 120 ** heating roller sticking-by-pressure machine. This was cut to 10-mm width, T exfoliation of was done the speed for 5-mm/using the autograph, and it asked for exfoliation power. This was made into room-temperature-gluing power. A result is shown in Table 1. It asked for exfoliation power similarly in atmosphere with a temperature of 100 **, and this was made into adhesive strength at the time of heat.

[0034]

[Table 1]

	実 施 例		比較例
	1	2	1
ポリイミド			
重量平均分子量	7.0x10 ⁴	7.2x10 ⁴	8.8x10 ³
ガラス転移温度 (℃)	55	100	45
接着剤			
常温接着力 (g)	280	250	240
熱時接着力 (g)	220	230	70

[0035]

[Effect of the Invention]As mentioned above, the hydrogenation polyimide adhesive by this invention, As an acid anhydride component, use the elastomer segment content polymer which has an acid anhydride group, and carry out hydrogenation of the polyimide which uses the elastomer segment content polymer which has an amino group with a diamine component to the both ends of a molecule as a diamine component, and 1.0x10. Since it has the weight average molecular weight more than ⁴ and has the glass transition temperature of the range of 0-200 **, it excels in the adhesive property and heat resistance to polyimide resin. It can use conveniently as thermosensitive adhesives.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-249749
(P2002-249749A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z 4 J 0 0 4
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 3 5
77/442		77/442	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 4 3
109/00		109/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-48080(P2001-48080)

(22)出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 薩摩 道夫

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水添ポリイミド接着剤と接着シート

(57)【要約】

【課題】ポリイミド樹脂に対してすぐれた接着性を有すると共に、耐熱性にすぐれる水添ポリイミド接着剤とそれを用いてなる接着シートを提供する。

【解決手段】酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーを酸無水物成分とし、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーをジアミン成分としてなるポリイミドのエラストマーセグメントを部分的に、又は完全に水添した水添ポリイミドであって、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、0～200℃の範囲のガラス転移温度を有する水添ポリイミドからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーを酸無水物成分とし、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーをジアミン成分としてなるポリイミドのエラストマーセグメントを部分的に、又は完全に水添した水添ポリイミドであって、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有する水添ポリイミドからなることを特徴とする水添ポリイミド接着剤。

【請求項2】酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーが分子中に酸無水物基を有するポリブタジエンである請求項1に記載の水添ポリイミド接着剤。

【請求項3】酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーがマレイン化1, 2-ポリブタジエンである請求項1に記載の水添ポリイミド接着剤。

【請求項4】分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーが分子の両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体である請求項1に記載の水添ポリイミド接着剤。

【請求項5】分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーが分子の両末端にアミノ基を有するポリシロキサンである請求項1に記載の水添ポリイミド接着剤。

【請求項6】請求項1から5のいずれかに記載の水添ポリイミド接着剤を基材シート上に有する接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水添ポリイミドからなる接着剤と接着シートに関し、詳しくは、特に、ポリイミド樹脂に対してすぐれた接着性を有すると共に、耐熱性にすぐれる水添ポリイミド接着剤とそれを用いてなる接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミド接着剤としては、主鎖に芳香環を有するポリイミドからなるものが知られている。しかし、熱可塑性ポリイミドからなるそのような接着剤は、被着体に塗布するに際して、ポリイミドを 200°C 以上の高温に加熱し、溶解させることが必要であるので、作業性と生産性が低いのみならず、被着体の劣化をもたらすおそれがある。熱硬化性ポリイミドからなるそのような接着剤は、被着体に適用した後、硬化させるために、同様に、長時間にわたって高温で加熱することが必要とされるので、上記と同じ問題がある。

【0003】更に、従来のポリイミド接着剤は、上述したように、ポリイミドが分子中に芳香環を有するために、硬直で弾性率も高く、剥離接着力や衝撃接着力に劣り、また、ポリイミドが高い凝集力を有するために、被着体に対する選択性が高く、接着性が低いという問題をも有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のポリイミド接着剤における上述した問題を解決するためになされたものであって、ポリイミド樹脂に対してすぐれた接着性を有すると共に、耐熱性にすぐれる水添ポリイミド接着剤とそれを用いてなる接着シートを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーを酸無水物成分とし、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーをジアミン成分としてなるポリイミドのエラストマーセグメントを部分的に、又は完全に水添した水添ポリイミドであって、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有する水添ポリイミドからなることを特徴とする水添ポリイミド接着剤が提供される。

【0006】また、本発明によれば、上述したような水添ポリイミド接着剤を適宜の基材シート上に有する接着シートが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明による水添ポリイミド接着剤は、酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーを酸無水物成分とし、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーをジアミン成分としてなるポリイミドのエラストマーセグメントを部分的に、又は完全に水添した水添ポリイミドであって、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有する水添ポリイミドからなる。

【0008】本発明によれば、水添ポリイミド接着剤に用いる水添ポリイミドは、上記酸無水物成分とジアミン成分とからなるポリイミドを製造し、このポリイミドのエラストマーセグメントの両方を部分的に、又は完全に水添したものである。

【0009】上記ポリイミドにおける酸無水物成分は、酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマー成分であり、上記酸無水物基としては、無水マレイン酸基が好ましい。このような酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマー成分の具体例として、例えば、分子中に酸無水物基を有するポリブタジエンを挙げることができ、特に、日本曹達（株）製のBN-1015として入手することができるマレイン化1, 2-ポリブタジエンを好ましい具体例として挙げることができる。

【0010】他方、上記ポリイミドにおけるジアミン成分は、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーであり、その具体例として、例えば、宇部興産（株）製ハイカーATBN1300X42

として入手することができる分子の両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体を挙げることができる。また、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマー成分の別の具体例として、例えば、分子の両末端にアミノ基（例えば、プロピルアミノ基）を有するポリシロキサンからなるアミノ変性シリコンオイルを挙げることができる。このようなアミノ変性シリコンオイルは、例えば、信越シリコン（株）製X-22-161ASとして入手することができる。

【0011】上述したような酸無水物成分とジアミン成分とを用いて、ポリイミドを得るには、有機溶剤中、上記ジアミン成分の有するアミノ基のモル数と上記酸無水物成分の有する酸無水物基のモル数がほぼ等しくなるようにジアミン成分と酸無水物成分とを加熱下に攪拌しながら反応させることによって得ることができる。

【0012】上記有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類等を挙げることができる。

【0013】反応温度は、通常、150～350℃の範囲であり、好ましくは、150～250℃の範囲であり、通常、このような温度で数時間、反応させることによって、生成したポリイミドを、用いた有機溶剤中の溶液として得ることができる。

【0014】次いで、このようにして得られたポリイミドの溶液に水添触媒を加え、水素を用いて、ポリイミド分子中の酸無水物基を有するエラストマーセグメントと分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメントを部分的に、又は完全に水添することによって、本発明による接着剤において用いる水添ポリイミドを得ることができる。

【0015】このように、ポリイミド分子が有するエラストマーセグメント中の二重結合を部分的に、又は完全に水添して、水添ポリイミドを得るための水添触媒としては、従来より知られている水添触媒であれば、特に、限定されるものではないが、例えば、白金触媒やルテニウム触媒が好ましく用いられる。

【0016】本発明によれば、ポリイミドの水添は、上述したように、部分水添でもよく、完全水添でもよく、例えば、必要な耐熱性等を考慮して、適宜に選ばれる。従って、ポリイミドの水添反応は、必要な水添の程度等に応じて、常温常圧で行ってもよく、また、加圧加熱下に行ってもよい。

【0017】このようにして、水添反応終了後、得られた水添ポリイミド溶液に貧溶媒（例えば、ヘプタン等）を加えて、ポリイミドを沈殿させ、これを良溶媒（例えば、酢酸エチル）に再溶解させた後、再度、ヘプタンで

沈殿させる操作を必要に応じて数回繰り返すことによって、本発明による接着剤において用いる水添ポリイミドを粉末として得ることができる。

【0018】このようにして得られる水添ポリイミドは、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、0～200℃の範囲のガラス転移温度を有し、かくして、このような水添ポリイミドからなる接着剤は、耐熱性を有する感熱性接着剤として好適に用いることができる。水添ポリイミドの重量平均分子量が 1.0×10^4 よりも小さいときは、得られる接着剤が耐熱性等に劣るので、好ましくない。水添ポリイミドの重量平均分子量の上限は、特に、限定されるものではないが、通常、 5.0×10^5 程度である。

【0019】本発明によれば、このようにして得られた水添ポリイミドに、必要に応じて、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂、重合性不飽和モノマー等の反応性基や架橋剤を配合してもよく、また、フェノール樹脂やロジンのようなタックファイヤー、チタン白やカーボンのような顔料、シリカや炭酸カルシウムのような微粉末充填剤等を配合してもよい。

【0020】本発明によれば、このようにして得られた水添ポリイミドを粉末のまま、接着剤として用いることができ、また、得られた水添ポリイミドを適宜の有機溶剤に溶解させて、溶剤型接着剤として用いることもできる。溶剤型接着剤とするための有機溶剤は、特に、限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン等のように沸点が150℃以下である比較的低沸点の有機溶剤が好ましく用いられる。これらの溶剤を用いれば、その後の塗布、乾燥等が容易であるからである。

【0021】更に、本発明によれば、上記水添ポリイミドを粉末のまま、適宜の基材シート上に塗布し、加圧加熱して、接着シートを得ることができ、また、上記水添ポリイミド溶液を適宜の基材に塗布し、乾燥させることによって、接着シートを得ることができる。上記基材シートとしては、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の合成樹脂フィルムや、不織布、レーヨン紙、ステンレスや銅の金属箔等が用いられる。

【0022】このようにして得られる接着シートは、接着テープやラベルとして用いることができ、また、剥離性を有する適宜の基材に塗布、乾燥すれば、両面接着シートとすることができ、そのような両面接着シートは、例えば、接着固定用等に好適に用いることができる。

【0023】本発明による水添ポリイミド接着剤にて被着体の接着を行うときは、用いる水添ポリイミドのガラス転移温度や被着体の耐熱性等にもよるが、水添ポリイミド接着剤を被着体に適用した後、例えば、加熱プレスや電気誘導加熱装置等を用いて、通常、50～300℃、好ましくは、100～200℃の範囲の温度で加圧加熱するのが、接着性を向上させるために好ましい。

【0024】

【実施例】以下に実施例と共に参考例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0025】参考例1

温度計、ディーンスターク及び滴下漏斗を取り付けたフラスコにマレイン化1, 2-ポリブタジエン(日本曹達(株)製BN-1015、酸価145mg KOH/g) 15.44g(10ミリモル)、キシレン20g及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)254gを仕込み、攪拌して、溶解させた。これに分子の両末端がアミノ基であるブタジエン-アクリロニトリル共重合体(宇部興産(株)製ATBN1300X42、アミン当量900)9.0g(10ミリモル)のNMP溶液を滴下し、十分に混合した後、油浴中、200℃で3時間加熱し、生成した水を除去しながら、上記酸無水物成分とジアミン成分とを反応させて、ポリイミド溶液を得た。この溶液にヘプタンを加え、ポリイミドを再沈させた後、酢酸エチルに再溶解し、再度、ヘプタンで再沈させる操作を3回繰り返して、ポリイミドの酢酸エチル溶液S1を得た。

【0026】実施例1

参考例1で得たポリイミド溶液S1に白金触媒を加え、1気圧の水素ガスの存在下、7日間、上記ポリイミドを部分水添して、水添ポリイミド溶液A1を得た。この水添ポリイミド溶液にヘプタンを加え、水添ポリイミドを再沈させた後、酢酸エチルに再溶解し、再度、ヘプタンで再沈させる操作を3回繰り返して、水添ポリイミドを得、これをガラス転移温度及び重量平均分子量の測定に供した。

【0027】実施例2

参考例1で得たポリイミド溶液S1をシクロヘキサノンにて2倍に希釈し、これにルテニウム触媒を加え、温度100℃、水素圧力40気圧の条件下に6時間、上記ポリイミドをほぼ完全に水添して、水添ポリイミド溶液A2を得た。この水添ポリイミド溶液にメタノールを加え、ポリマーを再沈させた後、トルエンに再溶解し、再度、メタノールで再沈させる操作を3回繰り返して、水添ポリイミドを得、これをガラス転移温度及び重量平均分子量の測定に供した。

【0028】比較例1

参考例1において、分子の両末端がアミノ基であるブタジエン-アクリロニトリル共重合体4.5g(5ミリモ

ル)を用いた以外は参考例1と同様にして、ポリイミド溶液を得た。この溶液にヘプタンを加え、ポリマーを再沈させた後、酢酸エチルに再溶解し、再度、ヘプタンで再沈させる操作を3回繰り返して、ポリイミドの酢酸エチル溶液S2を得た。

【0029】このポリイミド溶液S2に白金触媒を加え、1気圧の水素ガスの存在下、7日間、上記ポリイミドを部分水添して、水添ポリイミド溶液B1を得た。この水添ポリイミド溶液にヘプタンを加え、水添ポリイミドを再沈させた後、酢酸エチルに再溶解し、再度、ヘプタンで再沈させる操作を3回繰り返して、水添ポリイミドを得、これをガラス転移温度及び重量平均分子量の測定に供した。

【0030】上記実施例及び比較例において得た水添ポリイミドについて、下記のようにして、ガラス転移温度と重量平均分子量を測定すると共に、上記実施例及び比較例において得た水添ポリイミド溶液即ち、接着剤について、接着性を評価した。

【0031】ガラス転移温度の測定

得られたポリイミドから断面積0.5mm²の棒状の試料を調製し、これを2cmのチャック間で固定し、セイコーインスツルメント(株)製DMS210を用いて、その動的粘弾性を周波数10Hzで測定して、低温から昇温したときに、弾性率E'が10⁸Pa以下に低下する温度をガラス転移温度とした。

【0032】重量平均分子量

溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて、トーソー(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフSC-8020にて測定した。

【0033】接着性の評価

25μm厚さのポリイミドフィルム上に乾燥厚さが20μmとなるように、接着剤を塗布した後、乾燥して、接着シートを作成した。この接着シートを別の25μm厚さのポリイミドフィルムに貼り合わせ、120℃の加熱ロール圧着機に通して、貼り合わせた。これを10mm幅に切断し、オートグラフを用いて、5mm/分の速度でT剥離して、剥離力を求めた。これを常温接着力とした。結果を表1に示す。また、温度100℃の雰囲気中で同様にして剥離力を求めて、これを熱時接着力とした。

【0034】

【表1】

	実 施 例		比較例
	1	2	1
ポリイミド			
重量平均分子量	7.0×10^4	7.2×10^4	8.8×10^3
ガラス転移温度 (°C)	55	100	45
接着剤			
常温接着力 (g)	280	250	240
熱時接着力 (g)	220	230	70

【0035】

【発明の効果】以上のように、本発明による水添ポリイミド接着剤は、酸無水物成分として、酸無水物基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーを用いると共に、ジアミン成分として、分子の両末端にアミノ基を有するエラストマーセグメント含有ポリマーをジアミン成

分と用いてなるポリイミドを水添してなり、 1.0×10^4 以上の重量平均分子量を有すると共に、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有するので、ポリイミド樹脂に対する接着性と耐熱性にすぐれており、感熱性接着剤として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 0 9 J 109/02

C 0 9 J 109/02

183/08

183/08

G 0 9 F 3/10

G 0 9 F 3/10

C

F ターム(参考) 4J004 AA05 AA06 AA07 AA11 AB05
CA02 CA06 CA08 CB01 CC02
EA05 FA08
4J035 GA02 GB02 GB08 GB09 GB10
LA04 LB02
4J040 CA021 CA071 DL031 EH031
GA07 GA12 GA14 LA01 LA02
LA06 LA08 PA23
4J043 PA02 QB15 QB26 SA06 SB01
SB02 TA22 TB01 TB02 UA761
UA762 WA09 WA13 WA16
WA23 XA03 XA16 XA17 ZB01